

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006002

International filing date: 23 March 2005 (23.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-088377
Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 8 3 7 7

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 8 8 3 7 7
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 株式会社トクヤマ

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



| | |
|-----------|---|
| 【書類名】 | 特許願 |
| 【整理番号】 | TKP0403251 |
| 【あて先】 | 特許庁長官 殿 |
| 【国際特許分類】 | G02B 5/23 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 |
| 【氏名】 | 名郷 洋信 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 |
| 【氏名】 | 桑嶋 伸晶 |
| 【特許出願人】 | |
| 【識別番号】 | 000003182 |
| 【氏名又は名称】 | 株式会社トクヤマ |
| 【代表者】 | 中原 茂明 |
| 【連絡先】 | 東京都渋谷区渋谷3丁目3番1号 株式会社トクヤマ 知的財産部 電話03-3499-8946 |
| 【手数料の表示】 | |
| 【予納台帳番号】 | 003584 |
| 【納付金額】 | 21,000円 |
| 【提出物件の目録】 | |
| 【物件名】 | 特許請求の範囲 1 |
| 【物件名】 | 明細書 1 |
| 【物件名】 | 図面 1 |
| 【物件名】 | 要約書 1 |

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

フォトクロミック化合物が分散した樹脂で少なくとも一部が構成されるフォトクロミック性光学基材の表面上にポリシラザン又はポリシラザンを含む組成物を塗布して実質的にポリシラザンからなる薄膜層を形成する工程、および該工程で形成された実質的にポリシラザンからなる薄膜層を実質的にポリシロキサンに転化させる工程を含むことを特徴とするフォトクロミック性光学物品の製造方法。

【請求項 2】

前記フォトクロミック性光学基材を準備する工程として、フォトクロミック化合物を含有しない光学基材の表面上に必要に応じてプライマー層を介してフォトクロミック化合物が分散した樹脂層を形成する工程を含む請求項 1 に記載の方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フォトクロミック性光学物品の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐久性が優れたフォトクロミックプラスチックレンズ等の光学物品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フォトクロミック眼鏡とは、太陽光のような紫外線を含む光が照射される屋外ではレンズが速やかに着色してサングラスとして機能し、そのような光の照射がない屋内においては退色して透明な通常的眼鏡として機能する眼鏡であり、特にフォトクロミックプラスチックレンズを用いたものは近年その需要が増大している。

【0003】

従来、フォトクロミックプラスチックレンズは、“フォトクロミック性を有しないレンズの表面にフォトクロミック化合物を含浸させる方法（以下、含浸法という）”或いは“モノマーにフォトクロミック化合物を溶解させそれを重合させることにより直接フォトクロミックレンズを得る方法（以下、練り混み法という）”で主に製造されて来たが、含浸法においては基材レンズとしてフォトクロミック化合物が拡散し易い柔らかい基材を用いる必要があり、また練りこみ法においても良好なフォトクロミック性を発現させるためには特殊なモノマー組成物を使用する必要があるという制約がある。近年、このような制約のないフォトクロミック性プラスチックレンズの製法として、プラスチックレンズの表面にフォトクロミック性を有する層（フォトクロミックコート層）を設ける方法（以下、コーティング法という）が注目されている。このコーティング法は、原理的にはどのようなレンズ基材に対してもフォトクロミック性を付与できるという利点を有している。

【0004】

コーティング法においては、レンズ基材にフォトクロミックコート層を強固に密着させることが大きな技術課題であったが、基材に対して高い密着性を有するコート層を与えるコーティング剤として、「シラノール基または加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体を含有するラジカル重合性単量体、アミン化合物およびフォトクロミック化合物を夫々特定量含有してなる硬化性組成物」からなるフォトクロミックコーティング剤（特許文献1参照）が開発されるに至り、その実用化が現実のものとなりつつある。

【0005】

【特許文献1】 国際公開第03／011967号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

コーティング法はフォトクロミックレンズの製法として非常に優れた方法であると言えるが、本発明者らが該方法で得られたフォトクロミックレンズについて更なる検討を行ったところ、フォトクロミックコート層の膜厚が50 μm 以下であるときには、長期間使用するとフォトクロミック層中のフォトクロミック化合物が劣化して発色濃度が低下したり黄変して未発色の状態（紫外線未照射の状態）でもレンズが黄色に着色したりするという問題があることが判明した。

【0007】

フォトクロミック化合物が劣化する原因は、光酸化劣化であると考えられるが、一般に有機物の光酸化劣化を抑制する技術としては、紫外線吸収剤及び／又は紫外線安定剤を添加する方法が知られている。しかしながら、紫外線吸収剤を用いた場合には、フォトクロミック反応を阻害するためにフォトクロミック性能の低下を招いてしまい、また紫外線安定剤を用いた場合には、十分な抑制効果が得られない。以上のように、一般的な手法では十分な耐久性向上効果を得ることはできず、実用上問題があった。

【0008】

そこで本発明は、簡便な方法でフォトクロミック耐久性の保護層を付与する方法により、優れたフォトクロミック特性及び実用上問題のない耐久性に優れたフォトクロミックレンズを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は上記課題を解決すべく鋭意検討を行なった。その結果、コーティング法で得られたフォトクロミックレンズの表面にハードコート処理及び反射防止処理を施したレンズの耐久性が高いこと、反射防止処理を施さずにハードコート処理のみを施した場合には耐久性の向上がみられないことが明らかとなった。なお、反射防止処理とは、高級グレードのレンズにおいて、レンズの表面反射率を低減し、ちらつきを抑え見やすくするために行なわれる処理であり、レンズ表面に屈折率の異なる金属酸化物を交互に5層～7層積層するものである。このような処理には特殊な装置と手間を要し、コストが高くなるため、汎用グレードのレンズでは反射防止処理は行なわれないことが多い。

【0010】

本発明者等は上記のような結果が得られた原因は、フォトクロミック化合物の劣化に寄与する酸素の遮蔽効果がハードコート層と金属酸化物層とでは大きく異なり、金属酸化物層の酸素遮蔽効果が極めて高いことにあるのではないかと考え、金属酸化膜の形成によるフォトクロミック性の耐久性について更に検討を行なった。その結果、蒸着等の特別な装置を使用しないで金属酸化物の一種であるポリシロキサンの硬化層を形成した場合にも高い耐久性向上効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明は、フォトクロミック化合物が分散した樹脂で少なくとも一部が構成されるフォトクロミック性光学基材の表面上にポリシラザン又はポリシラザンを含有する組成物を塗布して実質的にポリシラザンからなる薄膜層を形成する工程、および該工程で形成された実質的にポリシラザンポリシランからなる薄膜層を実質的にポリシロキサンに転化させる工程を含むことを特徴とするフォトクロミック性光学物品の製造方法である。

【発明の効果】

【0012】

本発明の製造方法によれば、フォトクロミック性の耐久性が優れており、長期間使用してもフォトクロミック化合物の黄色劣化が非常に少ないフォトクロミック光学物品を簡便且つ効率的に製造することができる。しかも、製造に際しては真空蒸着装置のような装置を必要としないので、反射防止処理と比べてコスト面のメリットが非常に大きく、汎用レンズの製法としても実用的なものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、図面を参照して本発明の製造方法について説明する。図1は本発明の製造方法で得られる代表的な光学物品100の断面図である。該光学物品100は、フォトクロミック化合物が分散した樹脂からなる表面202を有するフォトクロミック性光学基材200及び当該光学基材の前記表面より外側に存在する実質的にポリシロキサンからなる薄膜層300を含んでなる。

【0014】

本発明の製造方法では、まず、フォトクロミック性光学基材を準備する。フォトクロミック性光学基材としては、フォトクロミック化合物が分散した樹脂で少なくとも一部が構成される透明性の基材であれば特に限定されず、含浸法、練り込み法或いはコーティング法で製造されるフォトクロミックプラスチックレンズ、ガラス等の透明基材にコーティング法と同様にしてフォトクロミック性を付与した基材等、公知の光学基材が何ら制限なく使用できる。

【0015】

例えば、含浸法で製造されるフォトクロミックプラスチックレンズとしては、米国特許

第5739243号明細書に開示されているものが好適に使用できる。また、練り込み法で製造されるフォトクロミックプラスチックレンズとしては、国際公開第01/05854号パンフレットに開示されている硬化性組成物に開示されている「A) 単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウェル硬度が40以下である重合性単量体、B) 単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウェル硬度が60以上である3官能以上の多官能性重合体、C) 単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウェル硬度が60以上である2官能性重合性単量体、及びフォトクロミック化合物を含んでなり、硬化体の硬度が60以上であることを特徴とする硬化性組成物」を硬化させて得られるものが好適に使用できる。また、コーティング法で製造されるフォトクロミックプラスチックレンズ或いはガラス等の透明基材にコーティング法と同様にしてフォトクロミック性を付与した基材としては、通常の(フォトクロミック性を有しない)プラスチックレンズ基材或いはガラス等の透明性基材の表面に国際公開第03/011967号パンフレットに開示されている「シラノール基または加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体を含有するラジカル重合性単量体、アミン化合物およびフォトクロミック化合物を夫々特定量含有してなる硬化性組成物」或いは該硬化性組成物からアミン化合物を除いた硬化性組成物からなるコーティング剤を施用してフォトクロミックコート層を形成したものが好適に使用できる。

【0016】

これら方法の中でも、前記したような基材に対する制約が少ないという理由からコーティング法を採用するのが好適である。以下、コーティング法について詳しく説明する。

【0017】

コーティング法では、フォトクロミック化合物を含有しない光学基材(図1における201)の表面にフォトクロミックコーティング剤を施用して該光学基材の表面を被覆するフォトクロミック化合物が分散した樹脂層(図1における202に相当する。以下、フォトクロミックコーティング層ともいう。)を形成する。このとき使用するフォトクロミック化合物を含有しない光学基材としては、透明性を有する基材であれば特に限定されず、ガラス、プラスチック、セラミックスの何れであってもよい。具体的には、例えば、(メタ)アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アリル系樹脂、チオウレタン系樹脂、ウレタン系樹脂、チオエポキシ系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニル等のプラスチック樹脂；無機ガラス、石英ガラス、透光性セラミック等、公知の材料からなる基材が何ら制限なく使用できる。なお、これら基材は、化学的処理、研磨処理、プライマー処理やプラズマ処理或いはコロナ放電処理等の表面処理が施されたものであってもよい。このような表面処理としては、例えば、塩基性水溶液又は酸性水溶液による化学的処理、研磨剤を用いた研磨処理、大気圧プラズマおよび低圧プラズマ等を用いたプラズマ処理等を挙げることができる。また、プライマー処理としては、密着性向上のためにエポキシ系、ウレタン系、アクリル系等のプライマー液を用いることができるが、その中でも特に、光学用湿気硬化型ウレタン系プライマーを塗布硬化して用いる例を挙げる事ができる。

【0018】

好適に使用できるフォトクロミックコーティング剤としては、ラジカル重合性単量体100重量部に対して光重合開始剤0.001~5重量部、フォトクロミック化合物0.01~20重量部、特に0.05~15重量部を含有する粘度20~1000センチポイズ、特に50~500センチポイズの光重合硬化性のコーティング剤を挙げることができる。

【0019】

フォトクロミック化合物としては、フルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、クロメン化合物等の公知のフォトクロミック化合物が制限無く使用することができる。上記のフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物およびクロメン化合物としては、例えば特開平2-28154号公報、特開昭62-288830号公報、WO94/22850号明細書、WO96/14596号明細書などに記載されている化合物が好適に使用できる。

また、優れたフォトクロミック性を有する化合物として、特開2001-114775号、特開2001-031670号、特開2001-011067号、特開2001-011066号、特開2000-347346号、特開2000-344762号、特開2000-344761号、特開2000-327676号、特開2000-327675号、特開2000-256347号、特開2000-229976号、特開2000-229975号、特開2000-229974号、特開2000-229973号、特開2000-229972号、特開2000-219687号、特開2000-219686号、特開2000-219685号、特開平11-322739号、特開平11-286484号、特開平11-279171号、特開平10-298176号、特開平09-218301号、特開平09-124645号、特開平08-295690号、特開平08-176139号、特開平08-157467号等に記載された化合物も好適に使用することができる。

【0020】

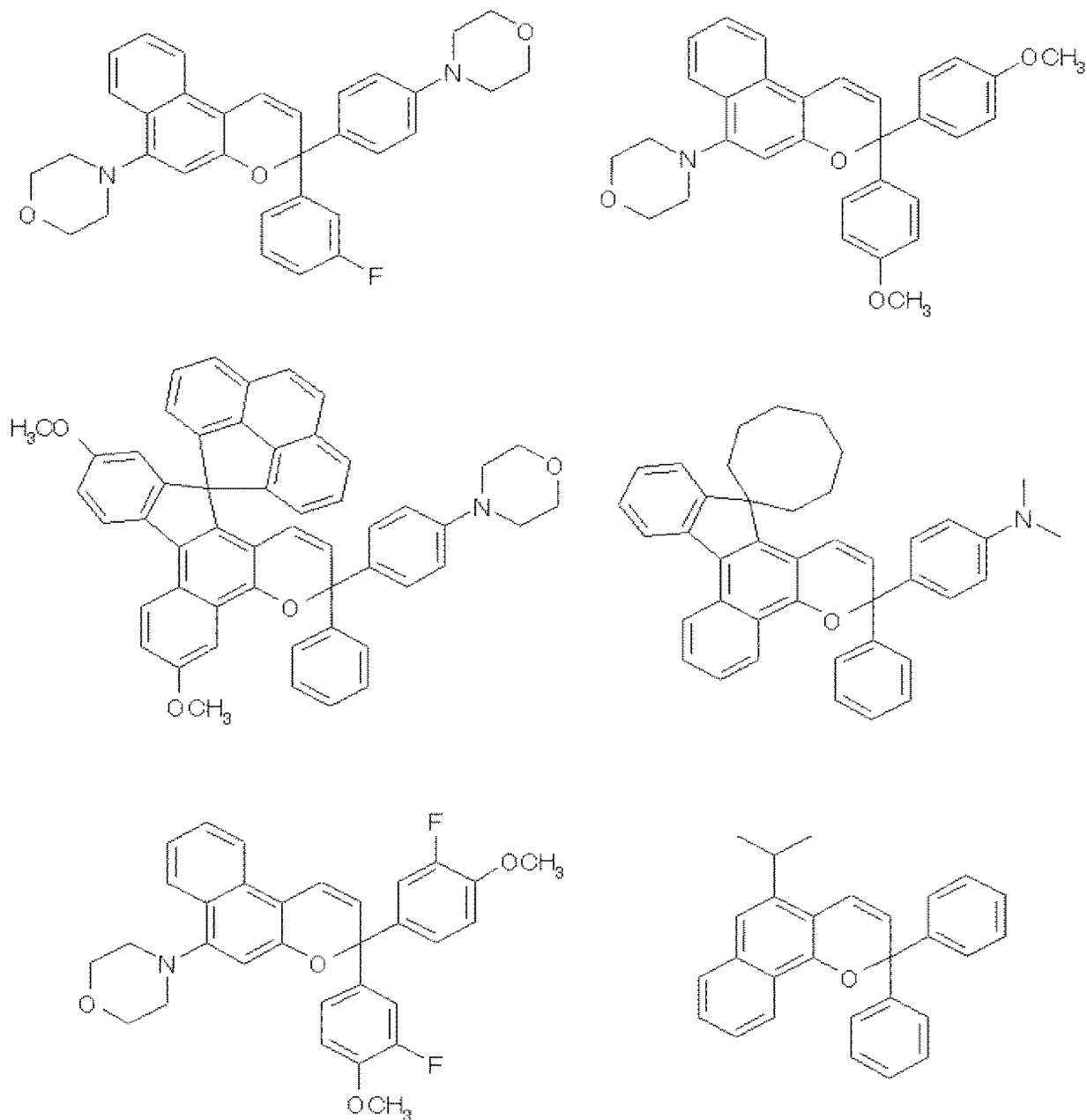
これらフォトクロミック化合物の中でも、クロメン系フォトクロミック化合物は、フォトクロミック特性の耐久性が他のフォトクロミック化合物に比べ高く、さらに発色濃度および退色速度が他のフォトクロミック化合物に比べて良好であるため特に好適に使用することができる。その具体例として、国際公開01/60811号パンフレット、米国特許6340765号、米国特許6525194号記載の化合物を挙げることができる。

【0021】

本発明で好適に使用できるフォトクロミック化合物を具体的に例示すれば、次のような化合物を挙げることができる。

【0022】

【化1】



【0023】

これらフォトクロミック化合物は適切な発色色調を発現させるため、複数の種類のものを適宜混合して使用することができる。

【0024】

前記基材の少なくとも表層部を構成するフォトクロミック光学基材におけるフォトクロミック化合物の濃度は、良好な発色濃度が得られるという観点から0.002～20重量%の範囲であるのが好適である。初期着色（光未照射状態での着色を言う）が低く良好な発色濃度が実現されるという観点から、前記基材が練り込み法で製造されるフォトクロミックプラスチックレンズのように基材全体がフォトクロミック化合物の分散した樹脂で構成されるものである場合には、フォトクロミック化合物の含有量は0.01～1重量%の範囲が特に好ましい。また、コーティング法で得られるフォトクロミックプラスチックレンズのように例えば厚さ10～100 μ mの表層部分のみがフォトクロミック化合物の分散した樹脂で構成されるものである場合には、同様の理由から該表層部におけるフォトク

ロミック化合物の含有量は0.1～15重量%、特に1～5%の範囲であるのが特に好ましい。

【0025】

また、フォトクロミックコーティング剤には、その黄変防止や成形性の向上、さらにはフォトクロミック化合物を添加時のフォトクロミック化合物の耐久性の向上、発色速度の向上、退色速度の向上等のために、界面活性剤、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料、可塑剤等の添加剤が含まれていてもよい。

【0026】

界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、シリコーン系またはフッ素系界面活性剤の何れも使用できるが、ラジカル重合性単量体への溶解性からノニオン系界面活性剤、或いはシリコーン系またはフッ素系界面活性剤を用いるのが好ましい。好適に使用できるノニオン系界面活性剤を具体的に挙げると、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、デカグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール・ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロール・フィトスタノール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油・硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン・ラノリンアルコール・ミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミン・脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、単鎖ポリオキシエチレンアルキルエーテル等を挙げることができる。シリコーン系の界面活性剤としては、シリコーン鎖（ポリアルキルシロキサンユニット）を疎水基有するもの、フッ素系の界面活性剤としては、フッ化炭素鎖を有する界面活性剤であれば特に限定されず、パーフルオロアルキル基含有のエステル系オリゴマーやパーフルオロアルキル基含有アルキレンオキサイド付加物、フッ素系脂肪族系ポリマーエステルなどが使用できる。好適に使用できるシリコーン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤を具体的に例示すると、日本ユニカー社製『L-7001』、『L-7002』、『1-7604』、『FZ-2123』、大日本インキ化学工業（株）社製『メガファックF-470』、『メガファックF-1405』、『メガファックF-479』、住友スリーエム社製『フローラッドFC-430』等を挙げることができる。

【0027】

界面活性剤の使用に当たっては、2種以上を混合して使用してもよい。界面活性剤の添加量は、フォトクロミックコーティング剤全体の重量を100重量部としたときに0.1～20重量部、特に0.02～5重量部の範囲とするのが好ましい。

【0028】

また、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤としては、ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェノール酸化防止剤、フェノール系ラジカル補足剤、イオウ系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物等を好適に使用できる。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤は、2種以上を混合して使用しても良い。さらにこれらの非重合性化合物の使用に当たっては、界面活性剤と酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤を併用して使用しても良い。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤の添加量は、フォトクロミック剤全体の重量を100重量部としたときにそれぞれ0.001～20重量部の範囲で使用することができるが、用いる種類によっては、多く入れすぎるとフォトクロミックコーティング剤の重合阻害を起こす場合も生じ、又少な過ぎると劣化抑制効果が現れないため、0.01～10重量部とするのが好適である。これら安定剤の中でも、特に有用な安定剤として、ヒンダードアミン光安定剤、又はヒンダードフェノール酸化防止剤を使用するのが好適である。ヒンダードアミン光安定剤としてはフォトクロミック

化合物の劣化防止効果が高いことから、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ビペリジル）セバケート、旭電化工業（株）製アデカスタブＬＡ－５２、ＬＡ－５７、ＬＡ－６２、ＬＡ－６７、ＬＡ－７７、ＬＡ－８２等を使用するのが特に好適である。又、ヒンダードフェノール酸化防止剤としては、エチレンビス（オキシエチレン）ビス〔３－（５－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ｍ－トリル）プロピオネート〕、旭電化工業（株）製アデカスタブＡＯ－２０、ＡＯ－３０、ＡＯ－４０、ＡＯ－５０等を使用するのが好適である。これらヒンダードアミン光安定剤或いはヒンダードフェノール酸化防止剤は単独又は混合して用いても良く、その添加量としては、前述の同様の基準で０．００１～２０重量部、特に０．１～１０重量部の範囲とするのが好ましく、１～１０重量部の範囲とするのが最も好適である。

【００２９】

このようなフォトクロミックコーティング剤は、コーティング法によりフォトクロミックレンズを製造する場合に好適なコーティング剤として、本発明者等が提案したもの（国際公開第０３／０１１９６７号パンフレット、特願２００２－３５４２９１及び特願２００２－３７２８３５号）を含んでおり、このようなコーティング剤を具体的に示せば以下（１）～（４）のようなものを挙げることができる。

（１）γ－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン５重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート２０重量部、２，２－ビス（４－メタクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン３５重量部、ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート（ダイセル・ユーシービー社：ＥＢ１８３０）１０重量部、平均分子量５３２のポリエチレングリコールジアクリレート２０重量部、グリシジルメタクリレート１０重量部からなる重合性単量体１００重量部に、フォトクロミック化合物を３重量部、Ｎ－メチルジエタノールアミンを５重量部、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ビペリジル）セバケートを５重量部、光重合開始剤としてIRUGACURE１８００を０．４重量部含んでなる、２５℃における粘度が１００～１４０センチポアズのコーティング剤。

【００３０】

（２）４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド１．５重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート１８．５重量部、平均分子量７７６の２，２－ビス（４－アクリロイルオキシポリエチレングリコールフェニル）プロパン３０重量部、平均分子量５３２のポリエチレングリコールジアクリレート２０重量部、ウレタンオリゴマーヘキサアクリレート２０重量部、グリシジルメタクリレート１０重量部からなる重合性単量体１００重量部に、フォトクロミック化合物を３重量部、Ｎ－メチルジエタノールアミンを３重量部、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ビペリジル）セバケートを５重量部、光重合開始剤としてビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイドを０．５重量部含んでなる、２５℃における粘度が１１０～１５０センチポアズのコーティング剤。

【００３１】

（３）γ－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン１０重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート２０重量部、平均分子量５３２のポリエチレングリコールジアクリレート２０重量部、ウレタンオリゴマーヘキサアクリレート３０重量部、グリシジルメタクリレート１０重量部、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート１０重量部からなる重合性単量体１００重量部に、フォトクロミック化合物を３重量部、Ｎ－メチルジエタノールアミンを５重量部、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ビペリジル）セバケートを５重量部、重合開始剤としてビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイドを０．４重量部含んでなる、２５℃における粘度が９０～１３０センチポアズのコーティング剤。

【００３２】

（４）２－イソシアナトエトキシメタアクリレート１０重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート１５重量部、２，２－ビス（４－メタクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン４０重量部、ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート（ダイセル・

ユーシービー社：E B 1 8 3 0）1 0 重量部、平均分子量5 3 2のポリエチレングリコールジアクリレート1 5 部、グリシジルメタクリレート1 0 部からなる重合性単量体1 0 0 重量部に、フォトクロミック化合物を3 重量部、ビス（1，2，2，6，6－ペンタメチル－4－ピペリジル）セバケートを5 重量部、光重合開始剤としてIRUGACURE 1 8 0 0 を0．5 重量部含んでなる、2 5℃における粘度が1 1 0～1 5 0センチポアズのコーティング剤。

【0 0 3 3】

（5） ャーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン5 重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート2 0 重量部、2，2－ビス（4－メタクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン3 5 重量部、ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート（ダイセル・ユーシービー社：E B 1 8 3 0）1 0 重量部、平均分子量5 3 2のポリエチレングリコールジアクリレート2 0 重量部、グリシジルメタクリレート1 0 重量部からなる重合性単量体1 0 0 重量部に、フォトクロミック化合物を3 重量部、N－メチルジエタノールアミンを3 重量部、ビス（1，2，2，6，6－ペンタメチル－4－ピペリジル）セバケートを5 重量部、光重合開始剤としてIRUGACURE 1 8 0 0 を0．4 重量部含んでなる、2 5℃における粘度が1 0 0～1 4 0センチポアズのコーティング剤。

【0 0 3 4】

コーティング法では、このようなフォトクロミックコーティング剤を、必要に応じてプライマー処理や表面処理を施したフォトクロミック化合物を含有しない光学基材の表面にスピンコート等の方法により塗布した後に、紫外線照射をする等の方法により該フォトクロミックコーティング剤を硬化させればよい。なお、フォトクロミック特性の観点から、フォトクロミックコーティング層の平均厚さは2 0～8 0 μm、特に2 5～6 0 μmとするのが好適である。

【0 0 3 5】

このようにしフォトクロミックコーティング層を形成した光学基材は、そのままフォトクロミック性光学基材として使用することもできるが、フォトクロミックコーティング層上にプライマー層、ハードコート層、プライマー層及びハードコート層の積層並びにプライマー層、ハードコート層及びプライマー層の積層からなる群より選ばれる1 種の層を形成してからその上に形成してフォトクロミック性光学基材としてもよい。図1では、フォトクロミック性光学基材2 0 0のフォトクロミックコート層2 0 2上にプライマー層4 0 0及びハードコート層5 0 0を形成した態様を示している。

【0 0 3 6】

ハードコート層の形成は、通常のハードコートと特に変わる点はなく、シランカップリング剤やケイ素、チタニウム、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム等の酸化物のゾルを主成分とするハードコート液や、有機高分子体を主成分とするハードコート液を用いて形成すればよい。ハードコート層の膜厚は、通常1～5 μmである。また、プライマー層の形成は、密着性向上や耐衝撃性向上を目的とするシランカップリング剤やケイ素、チタニウム、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム等の酸化物のゾルを主成分とするプライマー液や、有機高分子体を主成分とするエポキシ系、ウレタン系、アクリル系等のプライマー液を用いてハードコート層よりも柔軟な接着層或いは応力緩衝層を形成することにより行なうことができる。プライマー層の膜厚は、通常0．5～3 μmである。

【0 0 3 7】

本発明の製造方法では、上記のようにして準備したフォトクロミック性光学基材の表面にポリシラザン又はポリシラザンを含有する組成物（以下、これらを総称してポリシロキサン前駆体ともいう）を塗布して実質的にポリシラザンからなる薄膜層を形成する。ここで実質的にとは、9 0重量%以上、好ましくは9 5%以上、最も好ましくは9 8重量%以上がポリシラザンから成るという意味である。但し、ポリシロキサン前駆体として溶液状のものを使用する場合、未揮発の溶媒は膜成分とはみなさない。

【0 0 3 8】

本発明の製造法で用いられる、ポリシラザンとしては、分子内にS i－N R－S i（但

しRは水素原子又は有機基である。なお、複数存在する該結合におけるRは互いに異なっているとしてもよい。)を複数有する化合物(若しくはポリマー)であれば特に限定されず、実質的に有機基を含まないポリシラザン(ペルヒドロポリシラザン);アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、またはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部を置換基で置換した基がケイ素原子に結合したポリシラザン;アルコキシ基などの加水分解性基がケイ素原子に結合したポリシラザン;窒素原子にアルキル基などの有機基が結合しているポリシラザンなどが使用できる。特に、ペルヒドロポリシラザンは、ポリシロキサン(シリカ)への転化が容易であること、および転化後の硬化被膜の緻密さの点で好ましい。

【0039】

これらのポリシラザンは通常、鎖状、環状もしくは架橋構造を有する重合体、または分子内にこれらの複数の構造を有する混合物よりなる。ポリシラザンの分子量としては数平均分子量で200~5万であるものが好ましい。数平均分子量が200未満では、ポリシロキサンへの転化した後に均一な硬化被膜が得られにくく、また数平均分子量が5万以上では、溶剤に溶解しにくくなり、また組成物の粘度が高くなりすぎるため、好ましくない。

【0040】

なお、ポリシロキサン前駆体は、ポリシラザンのみであってもよいが、操作性の観点からこれらが溶媒で希釈して溶液とするのが得られる塗膜の均一性の点で好適である、溶剤としては、活性水素原子を持たずポリシラザンと反応しない溶媒なら何ら制限なく公知の溶媒を用いることができるが、好適なものを具体的に挙げれば、ハロゲン化炭化水素類、ケトン類、エーテル類、エステル類が挙げられ、ペンタン、ペプタン、オクタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、ターペン、ソルベツソ等の炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素溶液、イソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸-n-プロピル、ジエチレングリコールモノアセテート等のエステル類が挙げられる。溶媒で希釈する際のポリシラザンの濃度としては、該組成物の粘度、目的とする「実質的にポリシロキサンよりなる薄膜」層の厚さに応じて適宜決定すれば良いが、通常は組成物中のこれら成分の濃度が0.1~30%、より好ましくは1~20%の組成物を用いるのが良い。このような形態の好適な市販ポリシラザン組成物としては、クラリアントジャパン(株)製の、製品名アクアミカ、グレード名NL110A、NL120A、NL150A、NP110、NP140、SP140、UP140を用いることができる。ポリシロキサン前駆体を基材表面に塗布し、必要に応じて溶媒を除去すれば実質的にポリシラザンからなる塗膜が形成される。ポリシロキサン前駆体の塗布方法としては、スピンコート、ディッピング等の方法が採用できる。

【0041】

本発明では、このようにして形成された実質的にポリシラザンからなく膜を実質的にポリシロキサンからなる膜に転化させる。これは、Si-NR-Si結合(シラザン結合ともいう)が、加熱処理及び/又は加湿処理により酸素又は水と反応して、Si-O-Si結合(シロキサン結合)に転化する性質を利用したものである。ここで、ポリシロキサンとSi-O-Si結合を複数有する化合物または重合体(3次元架橋体も含む)を意味し、シリカ(二酸化珪素)をも含む概念である。たとえば、前出のペルヒドロポリシラザンが完全にポリシロキサンに転化された場合にはシリカとなる。

【0042】

ポリシラザンをポリシロキサンに転化させる、具体的にはSi-NR-Si(ここでRは水素原子又は有機基である。)をSi-O-Si結合に転化させるためには、通常、加熱処理及び/又は加湿処理が必要であるが、フォトクロミック光学基材の耐熱性に限界があるため、その処理温度は制限される。本発明に於いては、130℃以下、又は120℃以下の温度での加熱処理するのが好ましく、その加熱処理の温度を低くするために触媒を用いるポリシラザン組成物を用いるのが好ましい。該触媒としては、金、パラジウム、銀、

白金、ニッケルなどの金属微粒子、或いはそのカルボン酸錯体の使用が挙げられる。又、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等のアルキルアミン、ペリジン、ピリミジン、ピリタジン、DBU、DBN等のアミン類を用いれば、低温での転化が容易になるため特に好ましい。好適な転化条件は、用いる触媒によって異なるが一般的には、110～120℃で1時間～2時間加熱処理を施、又は／及び温度50～95℃及び湿度80%～100%の加湿条件下でポリシロキサンに転化させる方法が好ましい。なお、ポリシロキサンへの転化において、全てのシラザン結合がシロキサン結合に転化するのが好ましいが、効果に影響を与えない範囲（20%以下、好適には10%以下、最も好適には5%以下）であればシラザン結合が残存していてもよく、また、シロキサン結合の一部は開裂してSi—OH結合の状態で存在していてもよい。

【0043】

また本発明の組成物より転化させて得られる実質的にポリシロキサンからなる薄膜の厚さは、0.02～10 μ m、更に0.02～1 μ mであることが好ましい。膜厚が10 μ mを超えると、ポリシロキサン薄膜にクラックが生じるため好ましくなく、又0.02 μ m以下では、耐久性向上効果が発現しにくくなる。

【0044】

本発明の製造法により得られたフォトクロミック性光学物品は、そのままフォトクロミック光学物品として使用することが可能であるが、更にハードコート処理を施しても良い。当該ハードコート膜としては公知のものがなんら制限なく使用でき、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム等の酸化物のゾルを主成分とするハードコート液や、有機高分子体を主成分とするハードコート液を用いて形成できる。さらに、本発明の積層体の表面もしくは更にハードコート材で被覆した表面にSiO₂等の金属酸化物から成る薄膜の蒸着や有機高分子体の薄膜の塗布等による反射防止処理、帯電防止処理等の加工及び2次処理を施すことも可能である。

【0045】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

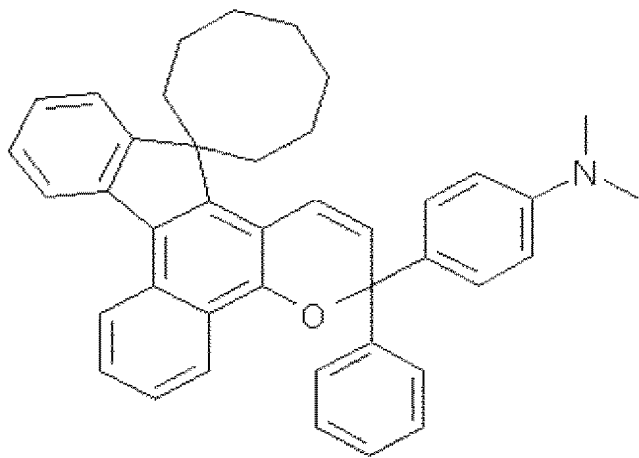
【0046】

実施例1

(1) 表層部が、フォトクロミック化合物が分散した樹脂よりなる光学基材の作製
レンズ基材として厚み2mmのMR（チオウレタン樹脂プラスチックレンズ；屈折率＝1.60、度数なし）を用いた。このレンズ基材をアセトンで十分に脱脂し、60℃の10重量%の水酸化ナトリウム水溶液に10分浸漬して、アルカリエッチングを行った。次に、フォトクロミック重合性組成物（フォトクロミックコート液）を次のような方法により調製した。即ち、ラジカル重合性単量体である2,2-ビス（4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル）プロパン／ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量532）／トリメチロールプロパントリメタクリレート／ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート（ダイセルユーシービー社、EB-1830）／グリシジルメタクリレートをそれぞれ50重量部／15重量部／15重量部／10重量部／10重量部の配合割合で配合した。このラジカル重合性単量体の混合物100重量部に対して下記式

【0047】

【化 2】

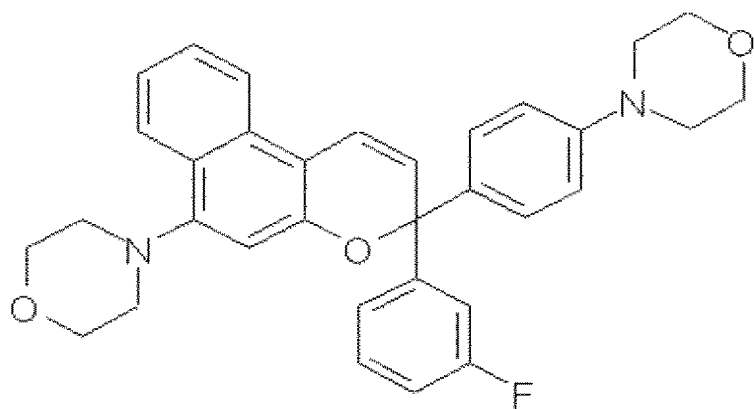


【0048】

で示される構造を持つフォトクロミック化合物を2.35重量部

【0049】

【化 3】

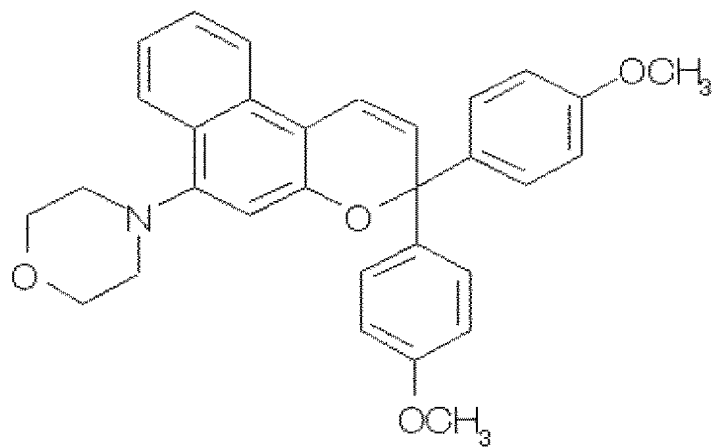


【0050】

で示される構造を持つフォトクロミック化合物を0.2重量部

【0051】

【化 4】



【0052】

で示される構造を持つフォトクロミック化合物を1．6重量部に加え、十分に混合した後に、光重合開始剤である1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及びビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルーベンチルフォスフィンオキサイドの混合物(混合比3/1)を0．5重量部、安定剤であるビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルー4-ピペリジル)セバケートを5重量部、シランカップリング剤であるγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを7重量部添加し、十分に混合することにより調製した。

【0053】

続いて上記方法で得られたフォトクロミックコート液の約2gをMIKASA製スピナー1H-DX2を用いて、レンズ基材の表面にスピコートした。この表面がコートされたレンズを窒素ガス雰囲気中で出力100mW/cm²のメタルハライドランプを用いて、5分間照射し、塗膜を硬化させた後にさらに120℃の恒温器にて1時間加熱処理を行うことにより表面にフォトクロミックコート層を有する基材を得た。なお、得られたフォトクロミックコート層の膜厚は30μmであった。

【0054】

(2) ポリシラザン塗膜の形成及びポリシロキサンへの転化

上記のフォトクロミック層が積層された光学基材を、60℃の10重量%の水酸化ナトリウム水溶液に10分浸漬して、アルカリエッチングを行った。このフォトクロミック基材に、パラジウム触媒型ポリシラザンキシレン溶液(固形分3%、クラリアントジャパン株式会社製、商品名「NL110A」)を用いて、ディップコーティング法によりポリシラザンを塗布した。塗布後、70℃10分予備硬化を行い、タックフリーにした後、120℃で1時間加熱処理を行い、次いで95℃湿度80%で8時間加湿処理を行い、ポリシラザン膜をポリシロキサン膜に転化させた。なお得られたポリシロキサン膜層(以下、ポリシラザン硬化膜ともいう)の厚さは、0．05ミクロンであった。又、ポリシロキサン膜が積層されたフォトクロミック積層体の外観は、透明であり、目視評価による濁り、白化は観察されなかった。

【0055】

(3) フォトクロミック特性の評価

得られたフォトクロミック積層体のフォトクロミック特性を、以下の方法で各項目を評価した。結果を表1に示した。

【0056】

(3-1) 発色濃度(Abs.) : 得られたフォトクロミック積層体に浜松ホトニクス製のキセノンランプL-2480(300W)SHL-100を、エアロマスフィルター(コーニング社製)を介して20℃±1℃、積層体表面でのビーム強度365nm=2．4mW/cm²、245nm=24μW/cm²で120秒間光照射して発色させ、590nmにおける吸光度{ε(120)}と、光照射していない状態の積層体の該波長における吸光度{ε(0)}との差{A=ε(120)-ε(0)}を求めこれを発色濃度とした。この値が高いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

【0057】

(3-2) 耐久性 : 光照射によるフォトクロミック性の耐久性を評価するために次の劣化促進試験を行った。すなわち、得られたフォトクロミック積層体をスガ試験器(株)製キセノンウェザーメーターX25により50時間促進劣化させた。その後、前記発色濃度の評価を試験の前後で行い、試験前の発色濃度(A0)および試験後の発色濃度(A50)を測定し、{(A50/A0)×100}の値を残存率(%)とし、フォトクロミック性の耐久性の指標とした。残存率が高いほどフォトクロミック性の耐久性が高い。

【0058】

(3-3) 黄色さ(YI) : フォトクロミック積層体の発色前の黄色さを、前記キセノンウェザーメーターによる劣化促進前後において、スガ試験機(株)製の色差計(SM-4)を用いてイエローネスインデックス(YI)を測定し、それぞれ、YI(0) : 劣化前、YI(50) : 50時間照射後を求めた。又、黄色さの上昇度として黄変度(Δ

$YI = YI(50) - YI(0)$ を求めた。なお YI 値が高いほど、黄色さが強く、 ΔYI 値が大きいほど、劣化前後での黄変度が大きいことを示す。

【0059】

実施例 2

(1) 表層部が、フォトクロミック化合物が分散した樹脂よりなる光学基材の作製
レンズ基材として厚み 2 mm の CR39 (アリル樹脂プラスチックレンズ; 屈折率 = 1.50、度数なし) を用いた。このレンズ基材をアセトンで十分に脱脂し、プライマーとして竹林化学工業株式会社製湿気硬化型プライマー『プライマー PFR4』と酢酸エチルを重量比で 9 : 1 となるように調合し、窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌して用いたものを MIKASA 製スピンコーター 1H-DX2 を用いて、スピンコートした。これを室温にて、20 分で硬化してプライマー層を有するレンズ基材を作成した。また、フォトクロミックコート液としては、シランカップリング剤を γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 7 重量部に変えた以外は実施例 1 と同様な組成及び方法で調整した。

【0060】

続いて上記のフォトクロミックコート液の約 2 g を MIKASA 製スピンコーター 1H-DX2 を用いて、レンズ基材の表面にスピンコートした。この表面がコートされたレンズを窒素ガス雰囲気中で出力 100 mW/cm² のメタルハライドランプを用いて、3 分間照射し、塗膜を硬化させた後にさらに 110℃ の恒温器にて 1 時間加熱処理を行うことにより表面にフォトクロミックコート層を有する基材を得た。なお、得られたフォトクロミックコート層の膜厚は 40 μ m であった。ポリシラザン保護層、フォトクロミック特性の評価は実施例 1 と同様な方法で行った。結果を表 1 に示した。

【0061】

実施例 3～5

ポリシラザン硬化膜の作成において、実施例 1 と同様にして得たフォトクロミック光学基材を用いて、ポリシラザン溶液濃度及びディップコーティング層の引き上げ速度を変えて、ポリシラザン硬化膜の膜厚を変えた以外は、実施例 1 と同様な方法でポリシラザン硬化膜の積層したフォトクロミック積層体を得、フォトクロミック性を実施例 1 と同様な方法で評価した。結果を表 1 に示した。

【0062】

比較例 1

ポリシラザン硬化膜を積層しない以外は、実施例 1 と同様な方法で、フォトクロミック光学基材を作成し、実施例 1 と同様な方法でフォトクロミック性を評価した。結果を表 1 に示した。

【0063】

比較例 2

ポリシラザン硬化膜を積層する代りに、シリコン系ハードコート剤を下記の方法で塗布した。

【0064】

実施例 2 と同様な方法で、フォトクロミック光学基材を、60℃ の 10 重量% の水酸化ナトリウム水溶液に 6 分間含浸し、アルカリエッチングを行った。該フォトクロミック光学基材に、シリコン系ハードコート剤として、(株) トクヤマ製「TS-56H」をディップコート法により塗布した。ハードコート層の膜厚は、1.0 μ m であった。得られたシリコン系ハードコート剤が積層されたフォトクロミック積層体のフォトクロミック性を実施例 1 と同様な方法で評価した。結果を表 1 に示した。

【0065】

【表 1】

| NO | 積層体の構成 | | | フотクロミック性 | | | |
|------|--|----------------------------------|--------------------------------|-----------|--------------------|----------------------|---------------------------------------|
| | フotクロミックコーティング層厚み (μm) | ポリシラザン硬化膜厚み (μm) | ハードコート層厚み (μm) | 発色濃度 | 劣化前の黄色さ $YI(0)$ | ウェザーメータ 50時間後の耐久性 | |
| | | | | | | 残存率 (%) | 黄色さの上昇度 $\Delta YI (YI(50)-YI(0))$ |
| 実施例1 | 30 | 0.04 | なし | 0.82 | 4.2 | 90 | 2.3 |
| 実施例2 | 40 | 0.04 | なし | 0.88 | 4.5 | 92 | 2.5 |
| 実施例3 | 31 | 0.02 | なし | 0.83 | 4.2 | 88 | 4 |
| 実施例4 | 30 | 0.1 | なし | 0.82 | 4.2 | 92 | 1.8 |
| 実施例5 | 30 | 1.0 | なし | 0.81 | 4.2 | 93 | 1.3 |
| 比較例1 | 30 | なし | なし | 0.83 | 3.9 | 70 | 11.0 |
| 比較例2 | 40 | なし | 1.0 | 0.88 | 4.0 | 73 | 10.2 |

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】本図は、代表的な本発明の光学物品の断面図である。

【符号の説明】

【0067】

100・・・光学物品

200・・・フotクロミック性光学基材

201・・・フotクロミック化合物を含有しない光学基材

202・・・フotクロミックコート層

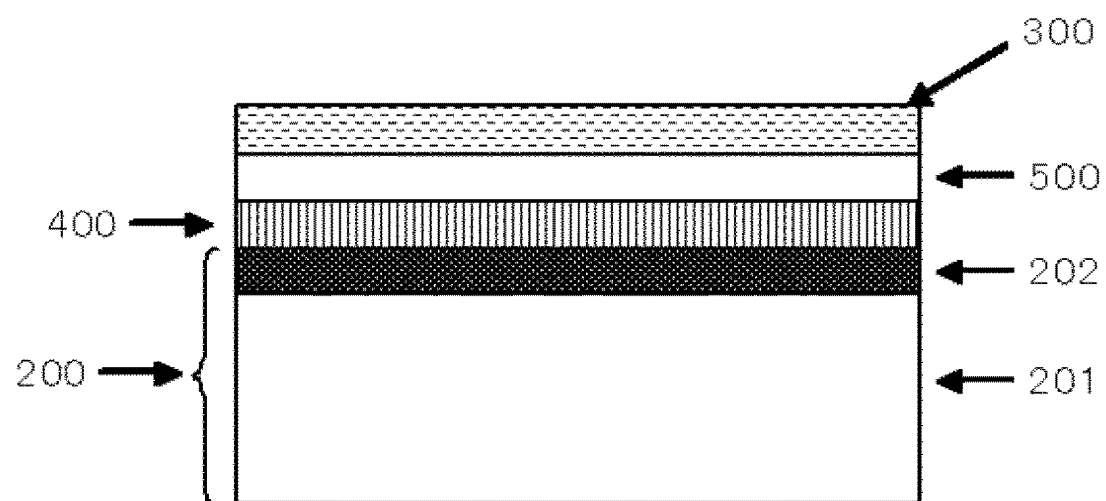
300・・・実質的にポリシロキサンからなる薄膜層

400・・・プライマー層

500・・・ハードコート層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 コーティング法で得られるフォトクロミックプラスチックレンズのように、フォトクロミック化合物が分散した樹脂で少なくとも一部が構成されるフォトクロミック性光学基材を主要部材としてなる光学物品を製造する方法であって、優れたフォトクロミック特性を維持しつつ分散したフォトクロミック化合物の耐久性が高い光学物品を効率的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 上記フォトクロミック性基材のフォトクロミック化合物が分散した樹脂からなる表面上に、ペルヒドロポリシラザン等のポリシラザンを含む溶液を塗布した後に溶媒を除去して実質的にポリシラザンからなる薄膜を形成した後、水蒸気の存在下に加熱する等してこれをポリシロキサン（二酸化珪素）膜に転化させ、酸素不透過性の被膜を形成する。こうすることにより、フォトクロミック化合物が酸素と接触するのを阻害し、フォトクロミック化合物の分解を抑制する。

【選択図】 なし

| | |
|-----------|---|
| 【書類名】 | 手続補正書 |
| 【整理番号】 | H0403261 |
| 【あて先】 | 特許庁長官殿 |
| 【事件の表示】 | |
| 【出願番号】 | 特願2004- 88377 |
| 【補正をする者】 | |
| 【識別番号】 | 000003182 |
| 【氏名又は名称】 | 株式会社トクヤマ |
| 【代表者】 | 中原 茂明 |
| 【連絡先】 | 東京都渋谷区渋谷3丁目3番1号 株式会社トクヤマ 知的財産部 電話03-3499-8946 |
| 【手続補正1】 | |
| 【補正対象書類名】 | 特許願 |
| 【補正対象項目名】 | 発明者 |
| 【補正方法】 | 変更 |
| 【補正の内容】 | |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 |
| 【氏名】 | 名郷 洋信 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 |
| 【氏名】 | 桑嶋 伸昌 |
| 【その他】 | 発明者の一人「桑嶋 伸昌」を、入力者のタイプミスにより「桑嶋 伸晶」と誤記したものです。訂正をお願い致します。 |

出願人履歴

0 0 0 0 0 3 1 8 2

20030423

住所変更

山口県周南市御影町 1 番 1 号

株式会社トクヤマ